

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 03.03.92.

③0 Priorité : 15.10.86 US 919901.

④3 Date de la mise à disposition du public de la demande : 07.08.92 Bulletin 92/32.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de recherche : *Le rapport de recherche n'a pas été établi à la date de publication de la demande.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés : Division demandée le 03.03.92 bénéficiant de la date de dépôt du 15.10.87 de la demande initiale no 8714241 (art. 14 de la loi du 2.1.68 modifiée)

⑦1 Demandeur(s) : *KIMBERLY-CLARK CORPORATION (société organisée selon les lois des Etats-Unis d'Amérique) — US.*

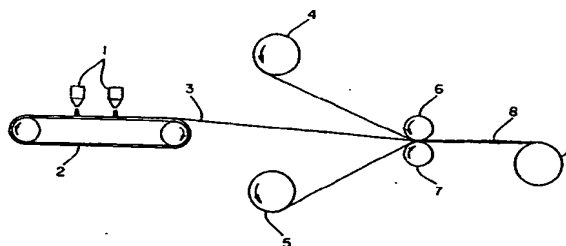
⑦2 Inventeur(s) : Kieffer John S. et Wisneski Tony J.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : Cabinet Sauvage.

⑤4 Composition extrudable pour la formation de feuilles non tissées d'élastomère sensible à la pression et matériaux composites incorporant une telle feuille.

⑤7 La composition renferme un polymère élastomère et une résine génératrice d'effet collant et elle peut également contenir une polyoléfine. Le matériau en feuille non tissé peut être un voile non tissé formé de fibres entraînés à l'état fondu. Le stratifié peut être formé par mise sous tension du matériau en feuille élastomère (3) et liaison d'au moins un voile fronçable (4, 5) (par exemple un voile de polypropylène lié par voie centrifuge) ou matériau en feuille sous tension (3) par application d'une pression, la liaison étant obtenue grâce au caractère collant du matériau en feuille élastomère sans application de chaleur en vue de ramollir le matériau en feuille et/ou le ou les voiles fronçable(s).



FR 2 672 298 - A1



La présente invention concerne une composition extrudable adaptée à former un voile non tissé (par exemple un film, une feuille, etc.) d'élastomère sensible à la pression, et des matériaux composites formés à partir de  
5 cette composition. Plus particulièrement, la présente invention concerne des matériaux composites comprenant au moins une feuille élastomère formée de ladite composition extrudable liée à l'état étiré à au moins un voile fronçable.

10 Depuis quelques temps, l'homme de l'art a tenté de former des voiles élastomères non tissés fibreux à partir de résines élastomères. Par exemple, des tentatives ont été faites pour former des voiles élastomères non tissés fibreux en utilisant des résines élastomères KRATON<sup>®</sup>G. KRATON<sup>®</sup> est  
15 une marque enregistrée au nom de Shell Chemical Company de Houston, Texas, pour divers copolymères séquencés élastomères polystyrène/poly(éthylène-butylène)/polystyrène. Dans le brevet US n° 4 323 534, il est indiqué que les résines de caoutchouc KRATON<sup>®</sup>G sont trop visqueuses pour être extrudées  
20 seules sans rupture substantielle de la masse fondue du produit ; et que diverses résines de KRATON<sup>®</sup>G devraient être mélangées avec un composé chimique gras, tel que l'acide stéarique avant l'extrusion, et par exemple, être étirées à l'état fondu pour surmonter le problème de la viscosité.  
25 Cependant, les propriétés physiques du produit obtenu par ce procédé, par exemple, une nappe non tissée de fibres étirées à l'état fondu étaient apparemment non satisfaisantes car, après la formation du voile non tissé, sensiblement tout le composé chimique gras est éliminé du voile non tissé de  
30 micro-fibres extrudées par le trempage du voile dans des

alcools ayant une bonne capacité à solubiliser le produit chimique gras utilisé.

5 Pour surmonter les difficultés indiquées ci-dessus et qui sont, par exemple, liées à la viscosité, il a été proposé de former des produits élastomères non tissés à partir de matériaux copolymères séquencés élastomères en prévoyant des compositions élastomères extrudables qui sont des mélanges de (1) un copolymère séquencé A-B-A', dans lequel "A" et "A'" peuvent être identiques ou différents et  
10 sont chacune des séquences terminales de polymère thermoplastique qui comportent un motif styrène, tel qu'un motif poly(vinyl arène) et dans lequel "B" est une séquence intermédiaire élastomère poly(éthylène-butylène), avec (2) une polyoléfine qui, lorsqu'elle est mélangée avec le  
15 copolymère séquencé A-B-A' et soumise à des conditions de pression et de température élevées appropriées, peut être extrudée sous la forme mélangée avec le copolymère séquencé A-B-A'. La présence de la polyoléfine dans le mélange sert à réduire la viscosité de la composition par comparaison avec  
20 la viscosité du copolymère séquencé pur A-B-A' et donc augmente les possibilités d'extrusion de la composition. Un tel mélange doit être une composition qui, après extrusion, se solidifie pour former des produits élastomères.

Ainsi, en utilisant un mélange du copolymère séquencé et de la polyoléfine, la composition peut être extrudée à  
25 des températures et pressions classiques et, en particulier, elle peut être extrudée à des températures inférieures aux températures auxquelles les copolymères séquencés se dégradent ou brûlent. La composition extrudable peut donner une variété de produits, tels que par exemple des voiles  
30 élastomères non tissés fibreux ayant de préférence des micro-fibres d'un diamètre moyen n'excédant pas environ 100 microns, et de préférence ayant un poids moyen par unité de surface n'excédant pas environ 300 g par mètre carré, par  
35 exemple un poids moyen par unité de surface allant d'environ 5 g par mètre carré à environ 100 g ou plus par mètre carré. A propos de cette composition extrudable, on peut se

reporter à la demande de brevet des Etats-Unis n° 760 698 déposée le 30 juillet 1985, aux noms de Tony J. WINESKI et Michael T. MORMAN, ayant pour titre "Polyolefin-Containing Extrudable Compositions and Methods for Their Formation Into Elastomeric Products", demande à laquelle correspond la  
5 demande de brevet française n° 2 585 713.

En outre, des recherches sont en cours sur les utilisations des voiles élastomères non tissés, soit en eux-mêmes, soit en tant que partie d'un stratifié composite.  
10 Ainsi, des tissus composites comprenant au moins une couche de tissu textile non tissé fixé mécaniquement à une couche élastomère sont connus. Par exemple, le brevet US n° 4 446 189 décrit des matériaux stratifiés textiles comprenant une couche interne de matériau élastique, tel  
15 qu'une mousse de polyuréthane d'une épaisseur d'environ 0,64 mm, fixée par poinçonnage à l'aiguille en une série d'emplacements à une couche de tissu textile non tissé. Les couches superposées poinçonnées à l'aiguille sont ensuite étirées à l'intérieur des limites élastiques de la couche  
20 élastique pour étirer de manière permanente le matériau de la couche de tissu non tissé qui est réuni par poinçonnage à l'aiguille. Lorsqu'on laisse la couche élastique se détendre et revenir sensiblement à sa condition antérieure à l'étirage, la couche de tissu non tissé offre un volume  
25 accru par suite du relâchement de ses fibres étirées en permanence.

De plus, le brevet US n° 4 209 563 décrit un procédé de fabrication d'un matériau élastique qui consiste à faire  
30 avancer en continu des fibres relativement élastomères et allongeables mais relativement non élastiques sur une surface de formation et à lier au moins certains des croisements entre fibres pour former un textile cohérent qui est ensuite travaillé mécaniquement comme par étirage après  
35 quoi on le laisse se relâcher. Comme le décrit le breveté à la colonne 8, lignes 19 et suivantes, le module élastique du tissu est sensiblement réduit après l'étirage, ce qui se traduit par le relâchement des filaments non élastiques

étirés en permanence et la formation de boucles pour  
augmenter le volume et améliorer le toucher du tissu. Ce  
brevet indique que la liaison des filaments pour former le  
tissu cohérent peut utiliser des formes de gaufrage ou des  
resserrements entre des rouleaux chauffés lisses.

Le brevet US n° 2 957 512 concerne un procédé de  
production de matériaux en feuilles composites élastiques et  
il décrit qu'un voile fibreux réticulé formé d'un matériau  
élastomère tel que le caoutchouc, y compris les copolymères  
de butadiène-styrène, peut être utilisé comme couche  
élastique d'un matériau composite. Le brevet indique qu'une  
couche de matériau en feuille relâchée peut être munie d'un  
voile fibreux de matériau élastomère d'une surface plus  
petite que celle du matériau en feuille étiré de façon à le  
conformer en surface à la surface du matériau en feuille et  
les couches sont liées ensemble en des points ou des zones  
espacés. Lorsqu'on laisse la couche élastomère fibreuse se  
relâcher, il est indiqué que le corps composite a une  
structure de voile fibreux en matériau élastomère lié en des  
zones ou lignes espacés à une couche de matériau en feuille  
souple crêpé ou ondulé.

En outre, il a été proposé d'apporter un matériau  
élastique composite comprenant au moins un voile fronçable  
lié à au moins un voile élastique, dans lequel le voile  
élastique (qui peut comprendre un voile fibreux, tel qu'un  
voile non tissé de fibres élastomères, par exemple des  
fibres élastomères entraînées à l'état fondu) est mis sous  
tension pour l'allonger ; le voile élastique allongé est lié  
à au moins un voile fronçable dans des conditions qui  
ramollissent au moins des parties du voile élastique pour  
former un voile composite lié ; et (c) le voile composite  
est relâché immédiatement après l'étape de liaison, grâce à  
quoi le voile fronçable est froncé pour former le matériau  
élastique composite. Un tel procédé proposé comporte une  
étape de liaison du voile élastique allongé au voile  
fronçable par mise en place, l'un sur l'autre, des voiles  
élastiques et fronçables, et une étape d'application de

chaleur et de pression aux voiles empilés, par exemple, dans des emplacements de liaison par chauffage sur le voile élastique à une température allant d'au moins environ 65°C à environ 120°C, de préférence d'au moins environ 70°C à environ 90°C. Dans ce procédé proposé, les fibres élastomères peuvent être formées de (1) copolymères séquencés A-B-A', dans lesquels A et A' peuvent être des séquences terminales identiques ou différentes et chacune est une séquence terminale ou un segment polymère thermoplastique qui comporte un motif styrène, tel qu'un polystyrène ou des homologues du polystyrène et B est une séquence intermédiaire ou un segment polymère élastomère, par exemple une séquence intermédiaire choisie dans le groupe comprenant le poly(éthylène-butylène), le polyisoprène et le polybutadiène, ou (2) des mélanges d'une ou plusieurs polyoléfinés avec les copolymères séquencés A-B-A', la polyoléfine étant choisie parmi un ou plusieurs polyéthylène, polypropylène, polybutène, copolymère d'éthylène, copolymère de propylène et copolymère de butène. Le voile fronçable peut être un matériau non tissé, non élastique, de préférence un matériau composé de fibres formées à partir de matériaux choisis dans le groupe comprenant les fibres de polyester, par exemple, des fibres de poly(téréphtalate d'éthylène), des fibres de poly(oléfine), des fibres de polyimide, par exemple des fibres de nylon, des fibres cellulosiques, par exemple des fibres de coton et leurs mélanges. A l'égard de ce matériau élastomère composite proposé et de son procédé de préparation, on peut se reporter à la demande de brevet des Etats-Unis n° 760 437 déposée le 30 juillet 1985, aux noms de Jack D. TAYLOR et Michael J. VANDER WIELEN, intitulée "Composite Elastomeric Material and Process for Making the Same", demande à laquelle correspond la demande de brevet européenne n° 0 217 032.

Dans ce procédé proposé de fabrication de matériaux élastomères composites, la liaison entre les couches du stratifié est obtenue, par exemple, par voie thermique ou par soudage par ultra-sons, qui ramollit au moins des

portions d'au moins l'un des voiles, de façon à effectuer la liaison par application de chaleur et de pression. En raison de la liaison des films par chauffage, et du fait que le film élastomère est lié à l'état étiré, une difficulté résultant du fait que cette liaison s'opère sous application de chaleur, peut se traduire par une perte de la capacité du voile élastomère à se contracter si on le laisse se refroidir, même brièvement, à l'état étiré. Une technique proposée pour surmonter cette difficulté est de laisser le voile composite se contracter immédiatement après la liaison. Cependant, la nécessité de permettre au composite de se relâcher immédiatement après la liaison impose une condition supplémentaire dans la procédure. De plus, des problèmes supplémentaires se font jour en raison de l'utilisation de chaleur pendant la liaison. Ainsi, le nombre de ruptures dans le voile est élevé et les brûlures traversantes (des perçages du voile élastomère aux points de liaison) ainsi qu'une re-durcissement indésirable du voile élastomère entraîné à l'état fondu se produisent par suite des températures de liaison relativement élevées.

En outre, en utilisant, par exemple des mélanges de KRATON<sup>®</sup>/polyéthylène pour former le voile élastomère, il est très difficile de lier de tels voiles élastomères à divers matériaux souhaitables, tels que le polypropylène lié par voie centrifuge, par exemple, utilisés comme voiles fronçables dans le matériau composite. On connaît diverses compositions d'adhésif sensibles à la pression. Par exemple, le brevet US 4 294 936 décrit des compositions d'adhésif sensibles à la pression, formées (1) d'un copolymère séquencé thermoplastique caoutchouteux synthétique, par exemple un copolymère séquencé A-B-A ou A-B, dans lesquels les séquences A sont des séquences thermoplastiques et les séquences B sont des séquences caoutchouteuses et elles peuvent être linéaires, ramifiées ou radiales, ou un mélange de celles-ci ; (2) un polymère non caoutchouteux qui est de préférence un copolyester, par exemple un copolyester ayant au moins deux motifs ester différents ; et une résine

génératrice d'effet collant. Comme exemples de copolymère séquencé, on peut citer le KRATON<sup>®</sup> 1102 déjà décrit (copolymère séquencé styrène-butadiène-styrène) et le KRATON<sup>®</sup>

1107 (copolymère séquencé styrène-isoprène-styrène). Comme composant non caoutchouteux, il est décrit un copolyester bien que l'on puisse utiliser le polyéthylène et le polypropylène. Comme résine génératrice d'effet collant, il est décrit la rosine et la rosine déhydrogénée ainsi que des résines phénol-formaldéhyde liposolubles, entre autres. Ce brevet indique en outre que la composition adhésive peut être appliquée par mélange et fusion des matériaux dans une extrudeuse et revêtement direct sur un support convenable ; et que les adhésifs peuvent être appliqués entre autres à des textiles non tissés.

Le brevet US n°3 783 072 décrit des procédés de production, par extrusion, de feuille et de ruban normalement collants et adhésifs sensibles à la pression dans lesquels un mélange de copolymères séquencés A-B-A (dans lequel A est une séquence polymère thermoplastique dérivée du styrène et B est une séquence polymère élastomère dérivée de l'isoprène) et d'un composé solide générateur d'effet collant est extrudé sur une feuille support. Comme agent générateur d'effet collant, il est décrit des agents solides générateurs d'effet collant compatibles, classiques, comprenant les résines hydrocarbonées et analogues. Le copolymère séquencé élastomère thermoplastique KRATON<sup>®</sup> 1107 est indiqué comme matériau pouvant être utilisé dans la formulation adhésive décrite.

Le brevet US n° 4 543 099 décrit des adhésifs sensibles à la pression pour conférer des caractéristiques élastiques à des matériaux qui sont relativement non élastiques, par extrusion d'un adhésif sensible à la pression, fondu à chaud, en contact avec un substrat, l'adhésif sensible à la pression fondu à chaud comprenant (1) un copolymère séquencé caoutchouteux qui comprend une portion de séquence intermédiaire caoutchouteuse terminée par des séquences vinylarène cristallines ; (2) une résine génératrice d'effet collant



généralement compatible, et généralement associée, avec la portion de séquence intermédiaire du copolymère séquencé ; et (3) une résine essentiellement hydrocarbonée aromatique ayant une température de transition vitreuse et un point de ramollissement supérieur à ceux de la résine génératrice d'effet collant et des séquences terminales du copolymère séquencé. Ce brevet indique que les copolymères séquencés qui peuvent être utilisés comprennent le KRATON<sup>®</sup> et que les résines génératrices d'effet collant peuvent comprendre des résines naturelles et synthétiques essentiellement hydrocarbonées.

Le brevet US n° 4 539 364 décrit des ensimages fondus à chaud pour fibres de verre, appliqués sous la forme d'une masse en fusion à chaud sur des fibres de verre tandis qu'elles sont formées pour créer un revêtement sur les fibres. L'ensimage fondu à chaud décrit est formé d'un caoutchouc copolymère séquencé thermoplastique, tel que le KRATON ; d'une cire de polyéthylène de faible masse molaire ; et de n'importe quelle résine de faible masse molaire compatible avec la séquence styrène terminale du polymère séquencé caoutchouteux, la résine étant de préférence un copolymère hydrogéné styrène/méthylstyrène ayant une masse molaire moyenne en poids d'environ 1000, une viscosité à l'état fondu de 1 poise à 209°C, et une température de transition vitreuse d'environ 65°C, une résine hydrocarbonée de faible masse molaire convenant particulièrement bien étant constituée par la résine REGALREZ<sup>®</sup> 1126 disponible auprès de Hercules Incorporated.

En dépit de ce qui précède, il existe un besoin en matériaux composites élastomères (par exemple en stratifiés composites élastomères) qui peuvent être facilement fabriqués et qui aient des propriétés souhaitables. En outre, il existe un besoin en compositions extrudables pour former des matériaux en feuilles élastomères, par exemple des matériaux composites qui peuvent être utilisés pour former facilement des matériaux en feuilles élastomères (par exemple des voiles non tissés fibreux, tels que des voiles entraînés à

l'état fondu). En outre, il existe un besoin en matériaux en feuilles élastomères qui peuvent être utilisés pour donner des propriétés élastomères à un stratifié composite, en ayant recours à une liaison entre le matériau en feuille  
5 élastomère et une autre feuille (par exemple un voile) d'un tel stratifié composite ne demandant pas de températures élevées.

En conséquence, l'un des buts de la présente invention est d'apporter une composition extrudable, qui peut être  
10 extrudée en une feuille non tissée élastomère (par exemple un film ou un voile), en particulier un voile non tissé élastomère fibreux, et plus particulièrement encore un voile non tissé élastomère fibreux qui peut être formé par entraînement à l'état fondu, la feuille non tissée élastomère  
15 ayant à la fois des propriétés élastiques et adhésives.

L'invention se propose encore d'apporter un matériau composite (par exemple un stratifié composite) comprenant une feuille non tissée élastomère formée de ladite composition extrudable et dans lequel la liaison entre la feuille non  
20 tissée élastomère et une autre feuille du matériau composite peut être réalisée sans application de température élevée pendant la liaison (par exemple à la température ambiante).

L'invention se propose encore d'apporter un matériau composite, dans lequel au moins une feuille du stratifié est  
25 un voile non tissé élastomère fibreux, ayant des propriétés adhésives, lequel voile est formé de ladite composition extrudable et peut être lié à des couches de divers autres matériaux, y compris du polypropylène lié par voie centrifuge, sans application de températures élevées.

Un autre but de la présente invention est d'apporter un matériau composite, comprenant un voile non tissé élastomère, en particulier un voile non tissé élastomère fibreux, et mieux encore un voile élastomère non tissé fibreux formé par  
5 entraînement à l'état fondu, dans lequel ledit voile est formé de ladite composition extrudable et le stratifié est un stratifié lié à l'état étiré, une autre couche du stratifié (autre que le voile élastomère) étant un matériau fronçable.

10 La présente invention atteint chacun des objectifs précités par diverses techniques décrites ci-dessous, mais chaque technique utilise une résine génératrice d'effet collant incorporée en tant que partie de la composition extrudable pour former le matériau non tissé élastomère.  
15 Sans caractère limitatif, la composition extrudable selon la présente invention est, de préférence, constituée (1) d'un polymère élastomère ; (2) d'une polyoléfine ; et (3) d'une résine génératrice d'effet collant. La composition doit être extrudable et être capable de former un matériau élastomère  
20 solide à l'issue d'une telle extrusion. Ainsi, la composition doit contenir une quantité suffisante de polymère élastomère pour que le matériau extrudé soit élastomère. En outre, une telle composition doit comprendre une quantité suffisante de résine génératrice d'effet collant, telle que  
25 le matériau extrudé (par exemple une feuille) puisse se comporter comme adhésif sensible à la pression).

La polyoléfine est ajoutée aux fins de réduire la viscosité de la composition extrudable, de sorte que la composition puisse être extrudée (par exemple entraînée à  
30 l'état fondu) à une température suffisamment basse pour que le polymère élastomère ne soit pas dégradé et/ou brûlé. Des substances, autres qu'une polyoléfine, peuvent être utilisées pour réduire la viscosité, il, s'ensuit que la polyoléfine n'est pas nécessaire et que dans une forme  
35 d'exécution spécifique, la résine génératrice d'effet collant elle-même (par exemple une résine hydrocarbonée de faible masse molaire) peut être utilisée comme réducteur de

la viscosité, en plus d'offrir sa fonction génératrice d'effet collant, lorsqu'une telle résine peut suffisamment réduire la viscosité de la composition pour atteindre les objectifs de la présente invention (c'est-à-dire permettre l'extrusion à des températures suffisamment basses pour éviter la dégradation et/ou le brûlage du polymère élastomère).

A l'égard de l'inclusion de polyoléfine dans la composition, comme indiqué dans la demande de brevet américaine n° 760 698 précitée, diverses polyoléfines peuvent être utilisées, en quantité telle que la composition globale ait une viscosité suffisamment basse pour être extrudée à des températures suffisamment basses pour éviter la dégradation et/ou le brûlage du copolymère séquencé.

En utilisant la composition comprenant au moins le polymère élastomère et la résine génératrice d'effet collant, et une composition renfermant également la polyoléfine, on peut former un matériau non tissé élastomère, par exemple un voile de matériau non tissé élastomère fibreux, tel qu'un voile élastomère entraîné à l'état fondu, et un tel matériau non tissé élastomère peut être utilisé comme adhésif sensible à la pression pour être lié à un matériau fronçable tel qu'un polypropylène lié par voie centrifuge à des températures relativement basses. Plus particulièrement, un tel voile élastomère non tissé peut être étiré et, tandis qu'il est étiré, il peut être lié (par exemple à une température comprise dans la gamme allant de 16 à 82°C, de préférence à des températures inférieures, comprises dans la gamme allant de 38° à 60°C, par exemple, à la température ambiante, sans chauffage sensible du voile à des fins de liaison) à un voile de matériau fronçable, après quoi, après relâchement de l'étirage du voile élastomère, on obtient un matériau composite présentant une élasticité.

Dans les dessins, la figure unique est une illustration schématique d'un procédé de fabrication continu en ligne de voile fronçable stratifié lié à l'état étiré sur chacune des faces opposées d'un voile élastomère.

5 Bien que, dans la suite, on décrira l'invention en relation avec des formes d'exécution spécifiques et préférées, on doit comprendre que l'intention n'est pas de la limiter à ces formes d'exécution. Au contraire, l'intention est de couvrir toutes les modifications, variantes et  
10 équivalents qui peuvent être inclus dans l'esprit et la portée des revendications annexées. Avant de décrire plus spécifiquement l'invention, divers termes utilisés ci-après doivent être définis. Ainsi, le terme "compatible" est utilisé pour décrire la relation d'un matériau polymère à un  
15 autre à l'égard du procédé d'extrusion et des extrudats. Pour être compatibles, deux matériaux polymères différents doivent avoir un comportement rhéologique similaire, ils doivent former une masse fondue homogène, et après avoir été entraînés par un courant de gaz pour former des fibres et  
20 s'être solidifiés, ils doivent former un produit solide homogène.

Les termes "élastique" et "élastomère" sont utilisés de manière interchangeable pour évoquer la propriété que possède tout matériau qui, lorsqu'on lui applique une force  
25 d'étirement, permet à ce matériau de s'allonger pour atteindre une longueur étirée qui est au moins d'environ 125%, c'est-à-dire d'environ 1 fois 1/4, sa longueur au repos, et qui permet à ce matériau de récupérer au moins 40% de son allongement lorsque cesse la force d'étirement. Un  
30 exemple hypothétique qui satisferait à cette définition d'un matériau élastomère serait un échantillon d'un (1) centimètre de matériau qui serait allongeable à 1,25 cm et qui, après avoir été allongé à 1,25 cm et relâché, retrouverait une longueur n'excédant pas 1,15 cm. De nombreux matériaux  
35 élastiques peuvent être étirés à plus de 25% de leur longueur relâchée et parmi ceux-ci nombreux sont ceux qui récupèrent sensiblement leur longueur relâchée d'origine

lorsque cesse la force d'étirement. Cette dernière classe de matériaux est généralement préférée pour la mise en oeuvre de l'invention.

5 Le terme "récupération" se réfère à une contraction d'un matériau étiré lorsque cesse la force à laquelle il est soumis à la suite de l'étirement du matériau par application de ladite force. Par exemple, si un matériau ayant une longueur à l'état relâché, au repos, d'un (1) centimètre  
10 était allongé de 50% par étirage à une longueur de 1,5 cm, le matériau aurait été allongé de 50% et il aurait une longueur étirée égale à 150% de sa longueur relâchée. Si cet exemple de matériau étiré se contractait, c'est-à-dire récupérerait une longueur de 1,1 cm après qu'ait cessé la force d'étirement, le matériau aurait récupéré 80% (0,4 cm)  
15 de son allongement.

Le terme "microfibres" se réfère à des fibres de petit diamètre ayant un diamètre moyen n'excédant pas environ 200 microns, et de préférence ayant des diamètres compris dans la gamme allant d'environ 0,5 micron à environ 50 microns  
20 et, mieux, ayant un diamètre moyen compris entre environ 4 microns et environ 40 microns. Les microfibres peuvent être entraînées à l'état fondu par extrusion d'un matériau thermoplastique fondu au travers d'une série de capillaires de petit diamètre formant matrice circulaire sous la forme de fils fondus et étirage des fils fondus par l'application  
25 d'un courant d'air à grande vitesse, habituellement de l'air, pour réduire leur diamètre et l'amener dans la gamme indiquée plus haut.

Le terme matériau "lié par voie centrifuge" se réfère à un matériau fait par extrusion d'un matériau thermoplastique fondu sous la forme de filaments au travers d'une série de capillaires appartenant à une filière centrifuge, le diamètre des filaments extrudés étant ensuite réduit par exemple par étirage réducteur ou par d'autres mécanismes de  
30 liaison par voie centrifuge bien connus. Le produit de voile non tissé lié par voie centrifuge ainsi que des procédés de fabrication de tels voiles sont illustrés par le brevet US  
35

n° 4 340 563 au nom de Appel.

Le terme "voile non tissé fibreux" désigne un voile de matériau qui a été formé sans l'utilisation d'un procédé de tissage. Un voile non tissé fibreux a une structure de fibres ou de fils individuels qui sont entremêlés mais non selon une manière répétitive identifiable. Les voiles non tissés fibreux ont été formés dans le passé par une diversité de procédés tels que par exemple les procédés d'entraînement à l'état fondu, les procédés de liaison par voie centrifuge, les procédés de perçage de films et les procédés de cardage de fibres. Ces voiles non tissés fibreux ont généralement une masse moyenne par unité de surface n'excédant pas environ  $300 \text{ g/m}^2$  et de préférence une masse moyenne par unité de surface n'excédant pas environ  $15 \text{ g/m}^2$  jusqu'à environ  $100 \text{ g/m}^2$ .

Comme indiqué précédemment, la composition extrudable selon la présente invention comprend un polymère élastomère, par exemple un copolymère séquencé élastomère. Des exemples de copolymères séquencés comprennent le copolymère séquencé A-B-A' ou A-B, dans lesquels A est une séquence polymère thermoplastique, par exemple contenant un motif styrène tel qu'un motif poly(vinylarène), et B est une séquence polymère élastomère tel qu'un diène conjugué ou un polymère d'alkène inférieur. Un tel copolymère séquencé du type A-B-A' peut avoir des séquences thermoplastiques A et A' identiques ou différentes, et les copolymères séquencés selon l'invention entendent comprendre les copolymères séquencés linéaires, ramifiés et radiaux. A cet égard, les copolymères séquencés radiaux peuvent être désignés par  $(A-B)_m X$ , formule dans laquelle X est un atome ou une molécule polyfonctionnelle et chacun des groupes (A-B)- part radialement de X d'une manière telle que A est une séquence terminale. Dans le copolymère séquencé radial, X peut être un atome ou une molécule polyfonctionnelle organique ou inorganique et  $m$  est un nombre entier ayant la même valeur que le groupe fonctionnel présent à l'origine dans X. Il est habituellement d'au moins 3, et est fréquemment de 4 ou 5, sans y être

limité. Ainsi, dans la présente invention, l'expression "copolymère séquencé", et en particulier "A-B-A'" et copolymère séquencé A-B entend désigner tous les copolymères séquencés ayant les séquences caoutchouteuses et les séquences thermoplastiques indiquées plus haut, qui peuvent être extrudés (par exemple par entraînement à l'état fondu) et sans limitation quant au nombre de séquences. Comme pour divers copolymères séquencés, l'attention est attirée sur le brevet US n° 4 301 255.

Parmi ces copolymères séquencés, ceux que l'on préfère sont ceux du type A-B-A' dans lequel A et A' peuvent être des séquences terminales thermoplastiques identiques ou différentes et B est une séquence intermédiaire caoutchouteuse. Les copolymères séquencés entrant dans le cadre des copolymères séquencés A-B-A' comprennent des copolymères séquencés KRATON®G. En particulier, deux polymères KRATON® spécifiques utiles pour la mise en oeuvre de l'invention sont le KRATON®G-1652 et le KRATON®GX-1657. De tels copolymères séquencés caoutchouteux sont des copolymères séquencés polystyrène/poly(éthylène-butylène)/polystyrène, celui ayant la désignation 1652 ayant un rapport pondéral de séquences terminales polystyrène A aux séquences intermédiaires B poly(éthylène-butylène) de 29:71, et celui ayant la désignation 1657 ayant un tel rapport pondéral de 14:86. Diverses propriétés de ces deux types de KRATON®G sont indiquées dans le tableau suivant.



TABLEAU 1KRATON®G

5	<u>PROPRIETES</u>	<u>G-1652</u>	<u>GX-1657</u>
	Résistance à la traction $\text{kg/cm}^2$	316 <sup>2</sup>	239 <sup>2</sup>
	Module 300%, $\text{kg/cm}^2$	49	25
10	Allongement, % <sup>1</sup>	500	750
	Allongement à la rupture, %	-	-
	Dureté, Shore A	75	65
	Densité	0,91	0,90
15	Viscosité Brookfield, (solution dans le toluène) CPS à 39°C	550 <sup>3</sup>	1.100 <sup>3</sup>
	Viscosité à l'état fondu, Indice de viscosité, Condition G, g/10 mn.	-	-
20	Huile plastifiante Teneur en pourcentage pondéral	0	0
	Rapport styrène/caoutchouc	29:71	14:86
25	Forme physique	Miettes	Pastilles.

- 30
- 1 Méthode ASTM D. Vitesse de séparation des mâchoires du test de traction D 412 254 mm/mn.
  - 2 Propriétés caractéristiques déterminées sur un film coulé à partir d'une solution dans le toluène.
  - 3 Concentration nette en polymère, 20% en poids.
  - 4 Rapport de la somme des masses molaires des séquences terminales (A+A') à la masse molaire de la séquence intermédiaire B. Par exemple, en ce qui concerne le KRATON® G- 1652 la somme des masses molaires des deux séquences terminales (A+A') est de 29% de la masse molaire du copolymère séquencé A-B-A'.

Naturellement, la présente invention n'est pas limitée à l'utilisation de tels copolymères séquencés caoutchouteux KRATON<sup>®</sup>G comme copolymère élastomère selon la présente invention et l'attention est attirée sur, par exemple, les  
5 divers caoutchoucs thermoplastiques qui sont des copolymères séquencés et qui sont caractérisés par un motif styrène (tel qu'un polyvinyle-arène) et sur les séquences intermédiaires polymères élastomères telles que les diènes conjugués ou les polymères d'alkène comme indiqué dans le brevet US n°  
10 4 301 255 au nom de Korpman. On peut également se référer aux différents matériaux élastomères utilisés dans la formation des voiles élastiques fibreux décrits dans les demandes de brevet américaines n° 760 437 et n° 760 698 précitées. Ainsi, en général, tout polymère élastomère qui  
15 est capable d'être extrudé (par exemple thermoplastique) en un matériau élastomère solide entrant dans la composition de la présente invention (y compris, par exemple, une résine génératrice d'effet collant) entre dans le cadre de la présente invention.

20 La polyoléfine qui est utilisée dans la composition extrudable doit être une polyoléfine qui, lorsqu'elle est mélangée avec le copolymère séquencé A-B-A' et soumise à une combinaison appropriée de pression et de température élevées, est extrudable, sous la forme mélangée, avec le  
25 copolymère séquencé A-B-A'. En particulier, les matériaux polyoléfines que l'on préfère comprennent le polyéthylène, le polypropylène et le polybutène, y compris les copolymères d'éthylène, les copolymères de propylène et les copolymères de butène. L'on peut utiliser des mélanges de deux de ces  
30 polyoléfines ou davantage.

Un polyéthylène particulièrement préféré peut être obtenu auprès de U.S.I. Chemical Company sous la marque Petrothene Na601 (auquel on se réfère également ici sous l'appellation PE Na601). Les informations obtenues auprès de  
35 U.S.I. Chemical Company indiquent que le Na601 est un polyéthylène de faible masse molaire et faible densité convenant à l'application dans les domaines des adhésifs et

des revêtements fondus à chaud. U.S.I. indique également que le Na601 a les valeurs nominales suivantes : (1) une viscosité Brookfield, cP à 150°C de 8.500 et à 190°C de 3.300 lorsqu'elle est mesurée selon la norme ASTM D 3236 ;  
 5 (2) une masse spécifique de 0,903 g/cm<sup>3</sup> lorsqu'elle est mesurée selon la norme ASTM D 1505 ; (3) un indice de fusion équivalent de 2.000 g/10 mn lorsqu'il est mesuré selon la norme ATSM D 1238 ; (4) un point de ramollissement par anneau et bille de 102°C lorsqu'il est mesuré selon la norme  
 10 ASTM E 28 ; (5) une résistance à la traction de 60 kg/cm<sup>2</sup> lorsqu'elle est mesurée selon la norme ASTM D 638 ; (6) un allongement de 90% lorsqu'il est mesuré selon la norme ASTM D 638 ; (7) un module de rigidité, T<sub>F</sub> (45.000) de -34°C ; et (8) une dureté de pénétration (dixièmes de mm) à  
 15 25°C de 3,6.

Le Na601 a une masse molaire moyenne en nombre (Mn) d'environ 4600 ; une masse molaire moyenne en poids (Mw) d'environ 22.400 et une masse molaire moyenne Z d'environ 83.300. La polymolécularité (Mw/Mn) du Na601 est d'environ  
 20 4,87. Les valeurs Mn, Mw et Mz indiquées précédemment sont calculées par les formules suivantes :

$$\begin{aligned} Mn &= \frac{\text{Somme} ( (n) (MW) )}{\text{Somme} (n)} \\ 25 \quad Mw &= \frac{\text{Somme} ( (n) (MW)^2 )}{\text{Somme} ( (n) (MW) )} \\ Mz &= \frac{\text{Somme} ( (n) (MW)^3 )}{\text{Somme} ( (n) (MW)^2 )} \end{aligned}$$

où :

30 MW = les diverses masses molaires des molécules individuelles dans un échantillon, et

n = le nombre de molécules dans un échantillon donné ayant une masse molaire donnée de MW.

Naturellement, la présente invention n'est pas limitée à l'utilisation d'une telle polyoléfine spécifique décrite  
 35 ici. A cet égard, on peut se reporter aux polyoléfines décrites dans la demande de brevet américaine n° 760 698 précitée. Plus généralement, et compte tenu du but spécifi-

que de la polyoléfine, telle que décrite dans la demande de brevet américaine en cause, diverses polyoléfines qui peuvent être utilisées selon la présente invention peuvent être facilement déterminées.

5           Diverses résines génératrices d'effet collant qui peuvent être utilisées selon la présente intention vont maintenant être indiquées. En particulier, le but de la résine génératrice d'effet collant est de donner un voile élastomère qui peut agir comme adhésif sensible à la  
10 pression, par exemple, pour lier la feuille élastomère à un voile fronçable. Naturellement, on connaît diverses résines génératrices d'effet collant et elles ont été décrites, en particulier dans les brevets US n° 4 294 936 et 3 783 072 précités. Toute résine génératrice d'effet collant peut être  
15 utilisée si elle est compatible avec le polymère élastomère et la polyoléfine et si elle peut supporter les températures de traitement élevées (par exemple pendant l'extrusion). En général, les résines hydrocarbonées hydrogénées sont les résines génératrices d'effet collant que l'on préfère en  
20 raison de leur plus grande stabilité à la chaleur. Dans les paragraphes suivants sont données les informations sur trois résines spécifiques génératrices d'effet collant dont deux sont des exemples de résines hydrocarbonées hydrogénées (résine génératrice d'effet collant REGALREZ® et de la série  
25 ARCON®P) et dont la troisième est un terpène hydrocarboné (ZONATAC®501 lite). Naturellement, si ces trois résines génératrices d'effet collant sont discutées de manière plus spécifique, l'invention n'est pas limitée à l'usage de ces trois résines et d'autres résines génératrices d'effet  
30 collant compatibles avec les autres composants de la composition et supportant les températures de traitement élevées peuvent être également utilisées et atteindre les objectifs de la présente invention.

35           Les résines hydrocarbonées REGALREZ® qui sont des produits de Hercules, Incorporated, sont des résines hydrocarbonées de faible masse molaire du type styrène complètement hydrogénées produites par polymérisation et hydrogéné-

tion de matières premières hydrocarbonées monomères pures. Les qualités 1094, 3102, 6108 et 1126 sont des résines non polaires fortement stables, légèrement colorées et de faible masse molaire destinées à être utilisées pour modifier les

5 matières plastiques, comme adhésifs, revêtements, produits d'étanchéité et de calfatage. Les résines sont compatibles avec une grande variété d'huiles, de cires, d'alkydes, de

10 matières plastiques et d'élastomères et elles sont solubles dans les solvants organiques courants. Les spécifications de produit des quatre qualités précitées de résines hydrocarbonées REGALREZ<sup>®</sup> et les informations de comptabilité pour ces quatre qualités sont indiquées ci-dessous respectivement dans les Tableaux 2 et 3.

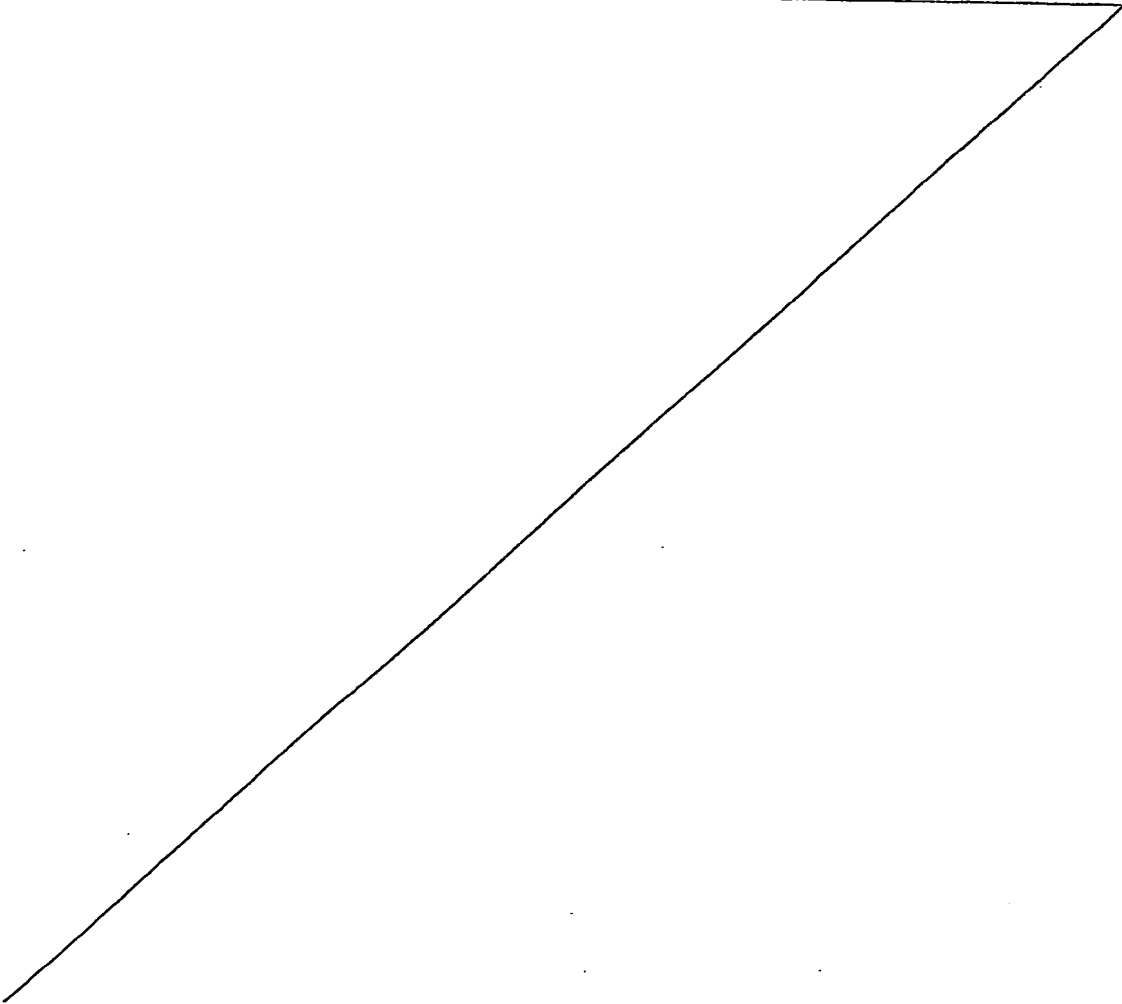


TABLEAU 2

	RESINES REGALREZ®			
	<u>1094</u>	<u>3102</u>	<u>6108</u>	<u>1126</u>
Point de ramollissement				
Anneau et bille, °C	90-98	98-106	104-112	122-130
Couleur	limpidité de cristal			
Propriétés caractéristiques				
Point de ramollissement				
Anneau et bille °C	94	102	108	126
Couleur	limpidité de cristal			
Indice d'acide		< 1		
Indice de saponification		< 1		
Masse spécifique à 21°C	0,99	1,04	1,01	0,97
Point éclair, COC, 0°C	235	293	243	243
Viscosité à l'état fondu, °C				
1 poise	190	196	200	209
10 poises	151	164	168	182
100 poises	126	149	143	159
Transition vitreuse (Tg), °C	33	51	52	65

TABLEAU 3Compatibilité

5	<u>Compatibilité avec</u>	<u>Résines REGALREZ<sup>®</sup></u>			
		<u>1094</u>	<u>3102</u>	<u>6108</u>	<u>1126</u>
10	Caoutchouc naturel	G	G	G	G
	SBR 1011	P	G	G	P
	KRATON 1107 (MB)	G	G	E	G
	KRATON 1101 (MB)	P	F	G	P
	Copolymères à séquences terminales styrène	P	G	F	P
	KRATON "G" (MB)	G	F	G	G
15	Copolymères E/VA				
	(faible teneur en acé- te de vinyle)	E	F	G	E
	(forte teneur en acé- te de vinyle)	P	E	F	P
20	Cire de paraffine	E	G	E	E
	Cire microcristalline	E	G	E	E

Clé : E = Excellente ; G = bonne ;  
F = assez bonne ; P = médiocre.

25 De plus, le REGALREZ<sup>®</sup> 1126 a la masse moléculaire suivante, telle que déterminée par l'indicateur d'indice de réfraction : (1) masse moléculaire moyenne en poids (MW) = 1385 ; (2) masse moléculaire moyenne en nombre (Mn) = 919 ; (3) Mw/Mn = 1,51.

30 Les résines de la série ARKON<sup>®</sup> P qui sont des produits de Arakawa Chemical (U.S.A.), Inc., sont des résines synthétiques génératrices d'effet collant pour adhésifs sensibles à la pression qui sont à base de résines d'hydrocarbure de pétrole, ces résines génératrices d'effet collant étant  
35 incolores et inodores, résistant aux intempéries et à la chaleur et ayant les propriétés générales indiquées dans le Tableau 4 suivant :

TABLEAU 4

	ARKON P-70	ARKON P-90	ARKON P-100	ARKON P-115	ARKON P-125
5					
Indice de couleur (Hansen)	50	50	50	50	50
Point de ramollis- sement	70°C	90°C	100°C	115°C	125°C
Indice d'acide	0	0	0	0	0
Masse spécifique (20°C)	-	0,973	0,982	0,985	0,989
10					
Indice de réfrac- tion (20°C)	-	1,515	1,519	1,523	1,530
Masse moléculaire	-	650	700	850	1000
Cendres (%)	-	0,05	0,05	0,05	0,05
Constante diélec- trique					
50 MC	-	2,3	2,3	2,3	2,3
1000 MC	-	2,3	2,3	2,3	2,3
15					
Facteur de dissipation diélectrique					
50 MC	-	0,0001 max	0,0001 max	0,0001 max	0,0001 max
1000 MC	-	0,0001 max	0,0001 max	0,0001 max	0,0001 max

20

La résine ZONATEC<sup>®</sup> 501 lite qui est un produit de Arizona Chemical Co., a un point de ramollissement de 105°C, une couleur Gardner 1963 (50% dans l'heptane) de 1- et une couleur Gardner nette (pure) de 2+ ; une couleur (couleur Gardner approximativement égale à 1- (50% dans l'heptane) ; couleur APHA = 70) d'eau limpide, une densité (25°/25°C) de 1,02 et un point éclair (coupelle fermée, °C) de 249°C.

25

30

35

Les composants de la composition de la présente invention peuvent être utilisés sur de vastes gammes de quantités de chacun des composants, ces quantités étant facilement déterminables par l'homme de l'art. Comme guide, lorsqu'on utilise un copolymère séquencé A-B-A, une polyoléfine et le REGALREZ<sup>®</sup> pour les trois composants de la composition extrudable, les gammes suivantes larges et préférées indiquées dans le Tableau 5 sont données à titre d'exemples. On insiste sur le fait que ces gammes ne sont données qu'à des fins d'illustration pour servir de guide aux quantités des



différents composants dans la composition.

5

TABLEAU 5

	<u>Polymère</u>	<u>Gamme large</u>	<u>Gamme préférée</u>
10	Copomymère séquencé A-B-A	40-80%	60-70%
	Polyoléfine	5-40%	15-25%
	REGALREZ	5-30%	10-20%

15

Comme indiqué précédemment, si la présente invention a été décrite comme portant sur une composition extrudable à trois composants formée (1) d'un polymère élastomère ; (2) d'une polyoléfine ; et (3) d'une résine génératrice d'effet collant, la polyoléfine, dont la fonction est de réduire la viscosité de la composition totale (comparée avec la viscosité du polymère élastomère en tant que tel), peut être remplacée par d'autres réducteurs de viscosité compatibles, ou peut être éliminée complètement lorsque la résine génératrice d'effet collant agit également comme réducteur de viscosité. Par exemple, les résines hydrocarbonées de faible masse molaire, telles que le REGALREZ<sup>®</sup>, peuvent agir également comme réducteur de la viscosité, auquel cas, la composition extrudable peut être formée du polymère élastomère et de la résine génératrice d'effet collant (par exemple le REGALREZ<sup>®</sup>).

Bien que les composants principaux de la composition extrudables selon la présente invention aient été décrits dans ce qui précède, une telle composition extrudable n'est pas limitée à ces composants et elle peut inclure d'autres composants n'ayant pas d'effets nuisibles sur la composition dans l'atteinte des objectifs posés. Comme exemples de matériaux qui peuvent être utilisés comme composants supplémentaires, on peut citer, sans que cela soit limitatif, les pigments, les anti-oxygène, les stabilisants, les tensioactifs, les cires, les promoteurs d'écoulement, les solvants solides, les particules et les matériaux ajoutés pour améliorer l'aptitude au traitement de la composition.

Comme indiqué précédemment, la composition extrudable peut être intégrée dans un voile non tissé (par exemple un film, un film poreux ou un voile non tissé fibreux) par des techniques connues d'extrusion. Une technique d'extrusion préférée consiste à former un voile élastomère non tissé fibreux par des techniques d'entraînement à l'état fondu. Les procédés d'entraînement à l'état fondu comprennent généralement l'extrusion d'une résine polymère thermoplastique au travers d'une série de capillaires de petit diamètre appartenant à une matrice d'entraînement à l'état fondu sous la forme de fils fondus dans un courant de gaz chauffé (le courant d'air primaire) qui s'écoule généralement dans la même direction que les fils extrudés, de telle sorte que les fils extrudés sont étirés, c'est-à-dire tirés ou étendus, pour réduire leur diamètre à la taille de fibres ou, de préférence, de micro-fibres. Les micro-fibres ainsi formées sont ensuite portées à l'écart de la filière par le courant de gaz. Le courant de gaz est dirigé vers un élément poreux, tel qu'un transporteur poreux ou un tambour poreux qui se déplace sur une boîte à vide de telle sorte que les fibres portées par l'air viennent buter contre la surface de l'élément poreux et sont récupérées sur cette surface pour former un voile non tissé cohérent de fibres. Les dispositions de matrice d'entraînement à l'état fondu s'étendent habituellement en travers de l'élément collecteur poreux

5 dans une direction qui est sensiblement transversale à la direction de mouvement de la surface collectrice. Les dispositions de matrice comprennent une série de capillaires de petit diamètre disposés en ligne en travers de la matrice avec la dimension transversale de la matrice sensiblement égale à la largeur voulue pour le voile non tissé fibreux devant être produit. En d'autres termes, la dimension transversale de la matrice est une dimension qui est définie par la rangée linéaire de capillaires de matrice. Habituellement, le diamètre des capillaires sera de l'ordre d'environ 0,25 mm à environ 0,51 mm, par exemple d'environ 0,37 mm à environ 0,46 mm. Il sera prévu de 5 à environ 50 capillaires de ce type par 25,4 mm linéaire de face de matrice. Habituellement, la longueur des capillaires sera d'environ 1,27 mm à environ 5,08 mm, par exemple d'environ 2,87 mm à environ 3,56 mm. Une matrice d'entraînement à l'état fondu peut s'étendre sur environ 762 mm à environ 1524 mm ou plus en direction transversale.

20 De telles techniques d'entraînement à l'état fondu, et les appareils pour leur mise en oeuvre sont connus dans la technique considérée et ils sont décrits en détail dans la demande de brevet américaine n° 760 698 précitée. Par exemple, en utilisant une composition contenant en poids 67 % de KRATON® G-1657, 22 % de PE Na601 et 11 % de REGALREZ® 1126, une telle composition a été entraînée à l'état fondu avec une température de composition de 271°C. En général, on peut utiliser les paramètres suivants pour l'entraînement à l'état fondu de compositions extrudables selon la présente invention, lesdits paramètres n'étant donnés qu'à titre d'illustration sans aucun caractère limitatif. Ainsi, la composition extrudable peut être entraînée à l'état fondu tandis qu'elle est à une température comprise entre 260° et 316°C et, de préférence, entre 274° à 302°C pendant l'entraînement à l'état fondu. La température de l'air primaire, pendant l'entraînement à l'état fondu, peut être de 260° à 343°C, et de préférence de 288° à 315°C ; et la pression de l'air primaire peut être comprise entre 0,14 et

0,56 kg/cm<sup>2</sup> et de préférence entre 0,28 et 0,35 kg/cm<sup>2</sup>.

En ce qui concerne la formation du stratifié, différents matériaux fronçables peuvent être utilisés ; à cet égard, on peut se reporter à la demande de brevet des  
5 Etats-Unis n° 760 437 précitée. Les matériaux en voiles fronçables peuvent comprendre, sans que cela soit limitatif, les voiles non élastiques tels que le polyester non élastique cardé lié et le voile de fibres de polypropylène non élastique, le polyester non élastique lié par voie  
10 centrifuge ou le voile de fibres non élastique de polypropylène, les voiles de fibres cellulosiques non élastiques, par exemple les voiles de fibres de coton, les voiles de fibres de polyamide, par exemple les voiles de nylon 6-6 vendus sous la marque CEREX par Monsanto, et les mélanges de deux  
15 des composants précités ou davantage. Il est particulièrement souhaitable d'utiliser le voile fronçable comme couches externes (par exemple, sous la forme d'un sandwich dans lequel le voile élastomère constitue la couche intermédiaire et les voiles de couverture sont formés de voiles fronçables). Le poids par unité de surface du ou des voiles fronçables dépend de divers facteurs, y compris la force de retrait du voile élastique et le retrait voulu pour le voile élastique. A titre d'exemple, sans que cela soit limitatif, des valeurs de masse par unité de surface pour le ou les  
20 voile(s) fronçable(s) sont de 5 à 100 g par mètre carré, et de préférence de 10 à 30 g.

Un matériau que l'on préfère pour le voile fronçable est du polypropylène lié par voie centrifuge. A cet égard, les mélanges antérieurement connus de KRATON<sup>®</sup>/polyéthylène  
30 ne pourraient pas être liés de manière acceptable à des voiles de polypropylène liés par voie centrifuge sous la forme de voiles fronçables. Selon la présente invention, en utilisant la résine génératrice d'effet collant comme composant de la composition avec le polymère élastomère et  
35 le polyéthylène extrudé pour former un voile élastomère ayant des propriétés adhésives, ou est capable de lier des voiles élastomères aux voiles d'autres polymères, y compris

le polypropylène lié par voie centrifuge.

On va maintenant se référer à la figure unique des  
dessins dans la suite de la discussion du procédé de  
stratification avec liaison à l'état étiré. Cette figure  
5 montre schématiquement un procédé en ligne de fabrication  
continue de voiles fronçables, stratifiables et liables à  
l'état étiré, lesquels voiles peuvent être des voiles non  
élastiques, et la liaison se faisant sur les deux faces  
opposées d'un voile élastique étirable. Ainsi, le voile  
10 élastique 3 de la présente invention a été formé par un  
équipement d'entraînement à l'état fondu classique 1, sur un  
convoyeur de formation 2 et il se déplace dans la direction  
indiquée par les flèches portées sur les rouleaux du  
convoyeur 2. Le voile 3 passe ensuite au travers des organes  
15 de liaison (galets 6 et 7). Les organes de liaison à galets  
peuvent être formés d'un galet de calandrage en relief 6 et  
d'un galet formant enclume lisse 7. Diverses configurations  
de galets de liaison connues dans la technique peuvent être  
utilisés. Le premier voile formant substrat fronçable 4 est  
20 déroulé à partir d'une bobine d'alimentation, comme l'est  
également le second voile formant substrat fronçable 5. Le  
premier voile 4 et le second voile 5 s'avancent dans la  
direction indiquée par les flèches associées respectivement  
aux voiles 4 et 5. Le voile élastique 3 est étiré à un  
25 pourcentage d'allongement voulu entre le convoyeur 2 et les  
galets de liaison 6 et 7 et, pour ce faire, les galets de  
liaison tournent à une vitesse plus grande que le convoyeur  
de formation 2. La pression entre les galets 6 et 7 lie les  
voiles (4 et 5) au voile élastique 3 pour former un matériau  
30 élastique composite 8. Comme on peut le voir à la figure  
unique, le matériau élastique se détend lorsque se relâche  
l'étirement provoqué par les galets de liaison, grâce à quoi  
les voiles fronçables sont fronçés dans le matériau  
élastique composite 8. Le voile 8 est ensuite enroulé sur  
35 une bobine réceptrice 9.

Comme on peut le comprendre, la liaison entre les  
voiles fronçables et le voile élastique est une liaison par

points. Divers dessins de liaison peuvent être utilisés, selon les propriétés tactiles voulues, pour le matériau stratifié composite final. Une telle liaison peut être effectuée à des températures aussi basses que 16°C, par exemple. Une gamme de températures pour les galets de calandrage pendant la liaison va de 16 à 82°C et, de préférence, de 38 à 60°C. A cet égard, la liaison peut être effectuée sans chauffage des galets de calandrage ; cependant, sans chauffage des galets de calandrage, il n'y aurait pratiquement aucune maîtrise de la température des voiles pendant la liaison. En conséquence, on préfère chauffer les galets de calandrage à une température comprise dans la gamme allant de 38 à 60°C pour maîtriser la température des voiles pendant la liaison. Comme on peut le comprendre, dans une telle gamme de températures (38 à 60°C), la liaison est fournie par le caractère collant du voile élastique (c'est-à-dire la température n'est pas élevée au point de provoquer le ramollissement du voile élastique avec une liaison principalement due à un tel ramollissement). Un avantage de la présente invention est le fait qu'en raison des températures relativement basses qui peuvent être utilisées pendant l'étape de liaison selon la présente invention, on peut utiliser de plus petites distances entre les points de liaison par comparaison aux distances utilisées dans les techniques de stratification classiques. En général, les galets de liaison 6 et 7 pressent le stratifié de voiles à une pression comprise, par exemple, entre 1,78 et 8,9 kg/mm et, de préférence, entre 4,45 et 6,23 kg/mm. Ces pressions sont à peu près les mêmes que celles utilisées dans les techniques classiques de formation de matériaux élastiques composites.

Comme conditions spécifiques de la stratification avec liaison à l'état étiré et en se référant à l'exemple 2 ci-dessous, la vitesse du convoyeur de formation 2 était de 15,2 m/mn, les galets de liaison 6 et 7 tournaient à 46,6 m/mn et la bobine d'enroulement tournait à 22,2 m/mn.

Les exemples spécifiques suivants de la présente

invention montrent la formation du voile élastomère non tissé entraîné à l'état fondu fibreux et l'utilisation d'un tel voile pour former un stratifié lié à l'état étiré comme indiqué précédemment. Naturellement, la présente invention n'est pas limitée à de tels exemples, ces exemples n'étant  
5 donnés qu'à titre d'illustrations.

Dans les exemples suivants, on a utilisé l'appareil en ligne représenté à la figure unique. En ce qui concerne la structure de la matrice d'entraînement à l'état fondu, on  
10 peut se reporter à la demande de brevet américaine n° 760 698 précitée et en particulier à la figure 3 de cette demande de brevet. La matrice d'entraînement à l'état fondu avait des ouvertures de 0,37 mm avec 30 ouvertures par 25,4 mm de longueur. L'espace d'air (entre la pointe de la  
15 matrice et la plaque à air) de la matrice d'entraînement à l'état fondu était de 1,6 mm et la distance de la pointe de la matrice s'étendait au-delà de la plaque à air sur 0,20 mm. De plus, dans les exemples, on avait utilisé comme  
20 voiles fronçables, du polypropylène lié par voie centrifuge ayant une masse par unité de surface de  $13,6 \text{ g/m}^2$ , les voiles fronçables étant appliqués sur les deux faces du voile élastique.

#### Exemple I

On a entraîné à l'état fondu un mélange renfermant, en  
25 poids, 62,5 % de KRATON®G-1657, 25 % de polyéthylène Na601 et 12,5 % de REGALREZ®1126 avec les conditions d'entraînement à l'état fondu suivantes : température de fusion  $277^\circ\text{C}$  ; température de l'air primaire (de formation)  $313^\circ\text{C}$  et pression de l'air primaire (de formation) de  $0,28 \text{ kg/cm}^2$ .  
30 La distance de formation entre les matrices d'entraînement à l'état fondu et le convoyeur de formation était de 254 mm. Après la formation du voile entraîné à l'état fondu, le voile passait ensuite directement à l'étape de stratification par liaison à l'état fondu. A cet égard, on peut se  
35 reporter à la figure 1. Pour la stratification par liaison à l'état fondu, le convoyeur de formation tournait à une vitesse de 16 m/mn ; les galets de liaison tournaient à une

vitesse de 48 m/mn et la bobine de réception tournait à une vitesse de 22 m/mn. Les galets de liaison étaient à une température de 49°C et appliquaient une pression de liaison de 2,67 kg/mm.

5

Exemple II

On a entraîné à l'état fondu un mélange renfermant en poids 63 % de KRATON<sup>®</sup>G-1657, 20 % de polyéthylène Na601 et 17 % de REGALREZ<sup>®</sup>1126 dans les conditions suivantes : température de fusion de 277°C et température d'air primaire de 316°C. La pression d'air primaire était de 0,28 kg/cm<sup>2</sup> avec une distance de formation entre les matrices et le convoyeur de formation de 254 mm. Le voile entraîné à l'état fondu passait ensuite directement à l'étape de stratification par liaison à l'état étiré avec le convoyeur de formation tournant à une vitesse de 15 m/mn, les galets de liaison tournant à une vitesse de 47 m/mn et la bobine de réception tournant à une vitesse de 22 m/mn. Les galets de liaison étaient à une température de 60°C et appliquaient une pression de 5 kg/mm.

20

Exemple comparatif I

On a entraîné à l'état fondu une composition renfermant, en poids, 60 % de KRATON<sup>®</sup>G-1657 et 40 % de polyéthylène Na601, sans agent générateur d'effet collant, dans les conditions suivantes : température de fusion de 279°C, température de l'air primaire de 317°C, pression de l'air primaire de 0,28 kg/cm<sup>2</sup> et distance de formation entre les matrices et le convoyeur de formation de 356 mm. Le voile entraîné à l'état fondu formé a ensuite été passé directement à l'étape de stratification par liaison à l'état étiré, le convoyeur de formation tournant à une vitesse de 15 m/mn, les galets de liaison tournant à une vitesse de 46 m/mn et la bobine de réception tournant à une vitesse de 23 m/mn. Les galets de liaison étaient à une température de 82°C, et ils appliquaient une pression de 2,67 kg/mm.

35

Les caractéristiques du voile entraîné à l'état fondu et du stratifié lié à l'état étiré, issus des trois exemples ci-dessus, sont indiquées dans le tableau 6 ci-après.



Les caractéristiques physiques (caractéristiques physiques dans la direction de la machine) des voiles (entraînés à l'état fondu) non tissés fibreux, et des stratifiés liés à l'état étiré formés par les procédés détaillés dans les exemples I et II et dans l'exemple comparatif I, comme indiqué dans le tableau 6, ont été déterminées par l'utilisation d'un appareil d'essai de traction Instron modèle 1130. Chaque échantillon avait 76 mm de large (direction transversale à la machine) par 178 mm de long (direction de la machine). Chaque échantillon a été placé en long dans les mâchoires de l'appareil Instron avec un réglage de la séparation initiale des mâchoires de 102 mm. Les essais suivants ont été mis en oeuvre avec les résultats indiqués dans le tableau 6.

- 15           (1) L'échantillon a été ensuite étiré à une vitesse de 508 mm par minute pour déterminer la charge en grammes nécessaire pour allonger un tel échantillon de 100 % dans la direction de la machine. En d'autres termes, on a déterminé la charge en grammes nécessaire pour allonger chaque échantillon, dans la direction de la machine, de deux fois la longueur qu'il a, dans la direction de la machine, à l'état non étiré, ce aux fins de trouver la charge pour 100 % d'allongement.
- 20
- 25           (2) La charge à 500 % d'allongement a été déterminée en trouvant la charge en grammes nécessaire pour allonger chaque échantillon à une longueur, dans la direction de la machine, égale à 5 fois sa longueur dans la direction de la machine à l'état non étiré.
- 30           (3) L'allongement en pourcentage à 1000 grammes est le pourcentage auquel l'échantillon s'étire lorsqu'on lui applique une force de 1000 grammes dans la direction de la machine.
- 35           (4) La charge à 50 % d'allongement a été déterminée en trouvant la charge en grammes nécessaire pour allonger chaque échantillon à une longueur, dans la direction de la machine, de 50 % supérieure à sa

longueur, dans la direction de la machine, à l'état non étiré.

- (5) Le test de cohérence interne a consisté à mesurer la charge maximale obtenue au cours de l'étirement d'un stratifié lié à l'état étiré entre deux plaques de pression couvertes avec un ruban adhésif sensible à la pression, double face. Cet essai indique la force nécessaire pour déstratifier le stratifié lié à l'état étiré.

10

TABLEAU 6

<u>Caractéristiques du voile étiré à l'état fondu</u>		Exemple I	Exemple II	Exemple I com-paratif
Masse/unité de surface		76 g/m <sup>2</sup>	72 g/m <sup>2</sup>	75 g/m <sup>2</sup>
Charge pour 100 % d'allongement		448 g/7,6mm	392 g/7,6mm	983 g/7,6mm
Charge pour 500 % d'allongement		875 g/7,6mm	828 g/7,6mm	449 g/7,6mm
<u>Caractéristiques du SLE</u>				
Masse/unité de surface		162 g/m <sup>2</sup>	130 g/m <sup>2</sup>	130 g/m <sup>2</sup>
% d'allongement sous 1000g	123 %		117 %	102 %
Charge pour 50 % d'allongement		452 g/7,6mm	556 g/7,6mm	507 g/7,6mm
Cohérence interne		3,9 kg	6,1 kg	2,3 kg

25

SLE = Stratifié lié à l'état étiré.

Comme on peut le voir d'après le tableau précédent, l'incorporation de la résine génératrice d'effet collant ou l'augmentation de la quantité d'une telle résine, augmente clairement la cohérence du stratifié lié à l'état étiré. De plus, l'utilisation de la résine génératrice d'effet collant permet aux galets de liaison de fonctionner à une plus basse température.

30

En conséquence, la présente invention apporte les effets avantageux ci-après :

35

- (1) En raison de la plus faible température de liaison, il y a moins de rupture du voile pendant la liaison.

- (2) On obtient une capacité de liaison à un grand nombre de types différents de couches externes, y compris en particulier le polypropylène lié par voie centrifuge.
- 5 (3) On peut obtenir un plus grand allongement du stratifié lié à l'état étiré du fait du moindre durcissement permanent provenant des plus faibles températures de liaison ; et
- 10 (4) le tissu résultant offre des possibilités d'étirement dans la direction de la machine ainsi qu'une bonne cohérence interne.

Bien que l'invention ait été décrite en se référant à diverses formes d'exécution possibles, elle n'est pas limitée à ces formes d'exécution mais diverses variantes, à la portée de l'homme de l'art, peuvent lui être apportées. Par exemple les formulations ne sont pas limitées aux formes d'exécution spécifiques mais elles peuvent comprendre d'autres rapports et d'autres polymères pour obtenir les mêmes résultats. Ainsi, on pourrait utiliser un polymère d'éthylène et d'acétate de vinyle ou d'autres polymères hydrogénés du type styrène dans la composition.

15

20

REVENDEICATIONS

1 - Composition extrudable pour la formation de feuilles non tissées d'élastomère sensible à la pression, comprenant : a) un polymère élastomère, et b) une résine génératrice d'effet collant, la quantité de polymère élastomère dans la composition étant suffisante pour que la feuille non tissée formée soit élastomère, et la quantité de résine génératrice d'effet collant dans la composition étant suffisante pour que la feuille formée puisse agir comme adhésif.

2 - Composition extrudable selon la revendication 1, dans laquelle la composition renferme en outre une polyoléfine, la quantité de polyoléfine dans la composition étant suffisante pour abaisser la viscosité de la composition de telle sorte que la composition puisse être extrudée sans dégradation ou brûlage du polymère élastomère.

3 - Composition extrudable selon la revendication 2, dans laquelle ledit polymère élastomère est un copolymère séquencé élastomère.

4 - Composition extrudable selon la revendication 3, dans laquelle le copolymère séquencé élastomère est choisi dans le groupe comprenant les copolymères séquencés A-B-A', les copolymères séquencés A-B, et les copolymères séquencés radiaux  $(A-B)_m-X$ , dans lesquels A et A' sont des séquences polymères thermoplastiques qui peuvent être identiques ou différentes et B est une séquence polymère caoutchouteuse et X est un atome ou une molécule polyfonctionnel organique ou inorganique, avec  $m$  représentant un nombre entier ayant la même valeur que le groupe fonctionnel présent à l'origine dans X.

5 - Composition extrudable selon la revendication 4, dans laquelle le copolymère séquencé élastomère est un copolymère séquencé A-B-A'.

6 - Composition extrudable selon la revendication 5, dans laquelle A et A' sont des séquences poly(vinylarène) et B est un polymère d'un diène conjugué ou d'un polymère

d'alkène inférieur.

5 7 - Composition extrudable selon la revendication 6, dans laquelle la polyoléfine est au moins une polyoléfine choisie dans le groupe comprenant le polyéthylène, le polypropylène, le polybutène, les copolymères d'éthylène, les copolymères de propylène, les copolymères de butène, et leurs mélanges.

10 8 - Composition extrudable selon la revendication 7, dans laquelle la résine génératrice d'effet collant est une résine hydrocarbonée hydrogénée.

15 9 - Composition extrudable selon la revendication 8, dans laquelle la résine hydrocarbonée hydrogénée a un point de ramollissement compris entre 90 et 130°C, une densité à 21°C comprise entre 0,97 et 1,04, une température de transition vitreuse comprise entre 33 et 65°C, une viscosité à l'état fondu de 1 poise entre 190 et 209°C, une viscosité à l'état fondu de 10 poises entre 151 et 182°C, et une viscosité à l'état fondu de 100 poises entre 126 et 159°C.

20 10 - Composition extrudable selon la revendication 9, dans laquelle la composition comprend en poids 40-80% de copolymère séquencé A-B-A', 5-40% de polyoléfine et 5-30% de résine génératrice d'effet collant.

25 11 - Composition extrudable selon la revendication 10, dans laquelle la composition renferme, en poids, 60-70% de copolymère séquencé A-B-A', 15-25% de polyoléfine et 10-20% de résine génératrice d'effet collant.

12 - Composition extrudable selon la revendication 6, dans laquelle la résine génératrice d'effet collant est une résine hydrocarbonée terpène.

30 13 - Composition extrudable selon la revendication 6, dans laquelle la résine génératrice d'effet collant est une résine hydrocarbonée hydrogénée.

35 14 - Composition extrudable selon la revendication 2, dans laquelle la composition comprend en poids 40-80% de résine élastomère, 5-40% de polyoléfine et 5-30% de résine génératrice d'effet collant.

15 - Matériau composite élastomère comprenant au moins une feuille élastomère sensible à la pression formée de la composition extrudable selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, ladite feuille étant liée à au moins un voile  
5 fronçable qui est extensible et contractible avec le voile élastique lorsqu'on étire et relâche le matériau composite, dans lequel la feuille élastomère sensible à la pression est liée au voile fronçable sans chauffage de la feuille élastomère et du voile fronçable aux fins de les ramollir,  
10 la liaison entre la feuille élastomère et le voile fronçable étant effectuée par suite du caractère collant de la feuille élastomère.

16 - Matériau composite élastomère selon la revendication 15, dans lequel la feuille élastomère est formée d'un  
15 mélange de polymère élastomère et d'une résine génératrice d'effet collant, le mélange contenant une quantité suffisante de polymère élastomère pour que la feuille soit élastomère et une quantité suffisante de résine génératrice d'effet collant pour que la feuille puisse adhérer au voile  
20 fronçable par application de pression, sans chauffage aux fins de ramollir la feuille élastomère.

17 - Matériau composite élastomère selon la revendication 15, dans lequel la feuille élastomère est un voile non tissé élastomère fibreux.

25 18 - Matériau composite élastomère selon la revendication 17, dans lequel le voile non tissé élastomère fibreux est un voile formé par entraînement à l'état fondu.

19 - Matériau composite élastomère selon la revendication 15, dans lequel le voile fronçable est un voile non  
30 tissé fibreux.

20 - Matériau composite élastomère selon la revendication 19, dans lequel le voile non tissé fibreux est un voile formé par liaison par voie centrifuge.

21 - Matériau composite élastomère selon la revendication 20, dans lequel le voile lié par voie centrifuge est un  
35 voile de polypropylène lié par voie centrifuge.

22 - Matériau composite élastomère selon la revendica-

tion 21, dans lequel le voile fronçable est un voile non tissé fibreux.

23 - Matériau composite élastomère selon la revendication 22, dans lequel le voile non tissé fibreux est un voile  
5 formé par liaison par voie centrifuge.

24 - Matériau composite élastomère selon la revendication 23, dans lequel le voile lié par voie centrifuge est un voile de polypropylène lié par voie centrifuge.

25 - Matériau composite élastomère selon la revendication 15, formé par un procédé comprenant les étapes de :

a) mise sous tension de ladite feuille élastomère sensible à la pression pour l'allonger ; et

b) liaison de la feuille élastomère allongée à au moins un voile fronçable par application d'une pression à la  
15 feuille élastomère sous tension et au voile fronçable, sans chauffage de la feuille élastomère et du voile fronçable en vue de leur ramollissement, la liaison étant accomplie par suite du caractère collant de la feuille élastomère.

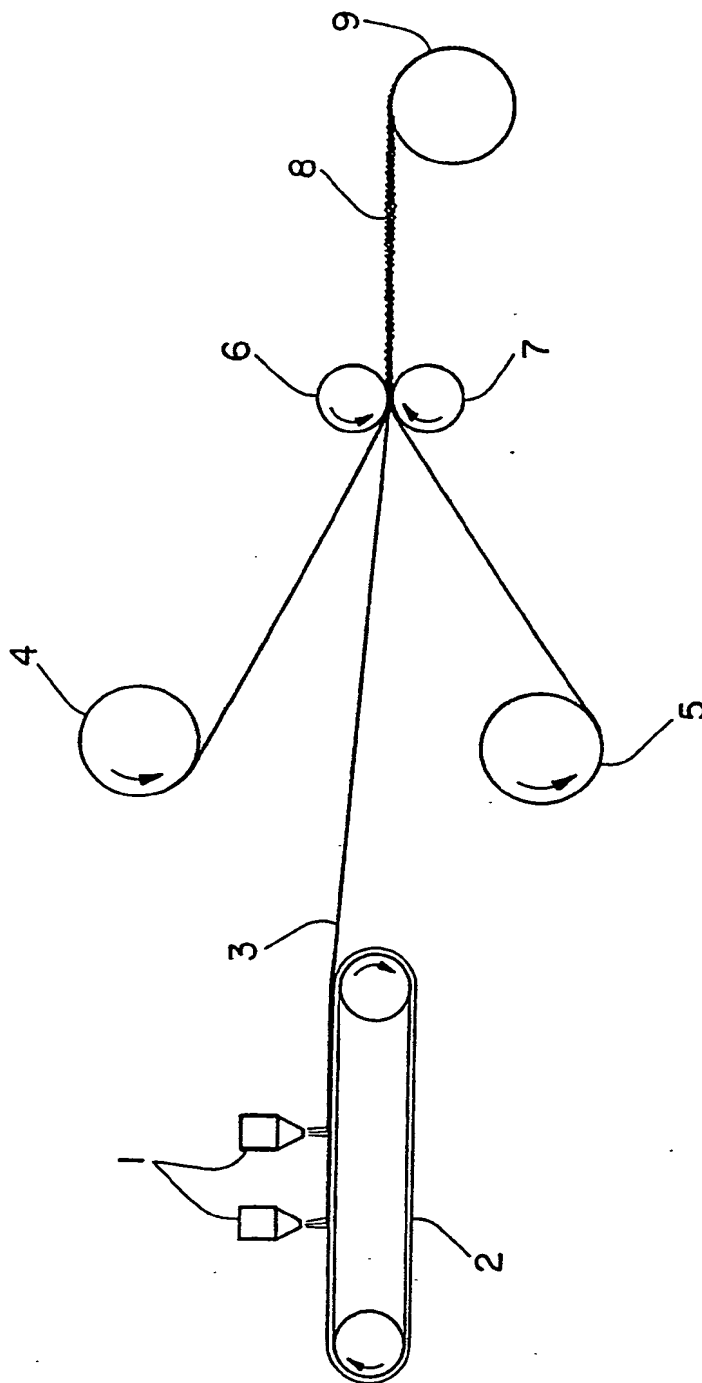


FIG. 1